

1/9/1
DIALOG(R) File 351:Der WPI
(c) 2002 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

010837712 **Image available**
WPI Acc No: 1996-334665/ 199634
XRAM Acc No: C96-105737

Prodn. of herbicidal sulphonyl-urea derivs. with high yield and purity -
by reacting sulphonamide with imino-dicarboxylate ester in presence of
base and diluent and hydrolysis

Patent Assignee: BAYER AG (FARB)
Inventor: DREWES M W; GESING E R F; JANSEN J R; PHILIPP U; RIEBEL H
Number of Countries: 040 Number of Patents: 003
Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
DE 19501174	A1	19960718	DE 1001174	A	19950117	199634 B
WO 9622284	A1	19960725	WO 96EP21	A	19960104	199635
AU 9644839	A	19960807	AU 9644839	A	19960104	199646

Priority Applications (No Type Date): DE 1001174 A 19950117
Cited Patents: 1.Jnl.Ref; EP 103543; US 4690707

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
DE 19501174	A1	12		C07D-239/28	
WO 9622284	A1 G	26		C07D-251/46	

Designated States (National): AU BB BG BR BY CA CN CZ FI HU JP KR KZ LK
MX NO NZ PL RO RU SK UA US
Designated States (Regional): AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LU MC NL
OA PT SE
AU 9644839 A C07D-251/46 Based on patent WO 9622284

Abstract (Basic): DE 19501174 A

Prodn. of sulphonylureas of formula (I) comprises reacting a
sulphonamide of formula RSO_2NH_2 (II) with an iminodicarboxylate of
formula (III) in the presence of a base and a diluent at -20 to +100
deg. C and hydrolysing the reaction mixt.: R = opt. substd. aryl,
aralkyl or heteroaryl; X = H, halo or opt. halo- or alkoxy-substd.
alkyl, alkoxy, alkylthio, alkylamino or dialkylamino; Y = H, halogen or
opt. halo-substd. alkyl or alkoxy; Z = N, CH or C-halo; R1 = alkyl,
aryl or aralkyl. Also claimed are cpds. (III).

USE - (I) are herbicides.

ADVANTAGE - The process gives high yields (e.g. 90%) of high-purity
(I) (cf. US4690707).

Dwg.0/0

Title Terms: PRODUCE; HERBICIDE; SULPHONYL; UREA; DERIVATIVE; HIGH; YIELD;
PURE; REACT; SULPHONAMIDE; IMINO; DI; CARBOXYLATE; ESTER; PRESENCE; BASE;
DILUTE; HYDROLYSIS

Derwent Class: C02

International Patent Class (Main): C07D-239/28; C07D-251/46

International Patent Class (Additional): A01N-043/50; A01N-043/647;
A01N-047/36; C07D-239/42; C07D-239/46; C07D-239/48; C07D-239/52;
C07D-239/56; C07D-251/14; C07D-251/16; C07D-251/22; C07D-401/12;
C07D-403/12; C07D-403/14; C07D-471/04

File Segment: CPI

⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Off nl gungsschrift
⑩ DE 195 01 174 A 1

⑳ Aktenzeichen: 195 01 174.0
㉑ Anmeldetag: 17. 1. 95
㉒ Offenlegungstag: 18. 7. 95

⑤ Int. Cl.⁸:
C 07 D 239/28
C 07 D 251/14
C 07 D 401/12
C 07 D 403/12
C 07 D 403/14
C 07 D 471/04
A 01 N 43/50
A 01 N 43/647
A 01 N 47/36

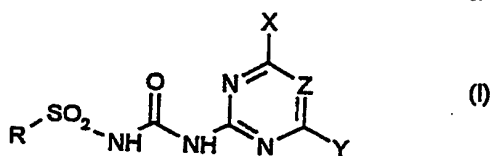
DE 195 01 174 A 1

// (C07D 401/12,239:52,213:82) (C07D 401/12,239:52,213:71) (C07D 403/12,239:52,231:16) (C07D 403/14,239:52,231:12,257:04) (C07D 409/12,251:14,333:40) (C07D 471/04,221:00,235:00)

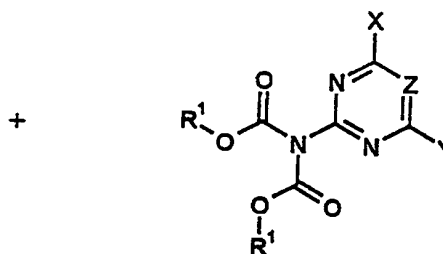
㉔ Anmelder:
Bayer AG, 51373 Leverkusen, DE

㉕ Erfinder:
Riebel, Hans-Jochem, Dr., 42113 Wuppertal, DE;
Philipp, Ulrich, Dr., 51065 Köln, DE; Gesing, Ernst R.
F., Dr., 40899 Erkrath, DE; Drewes, Mark Wilhelm,
Dr., 40764 Langenfeld, DE; Jansen, Johannes R., Dr.,
40789 Monheim, DE

㉖ Verfahren zur Herstellung von Sulfonylharnstoffen
㉗ Herbizid wirksame Sulfonylharnstoffe der Formel (I),



in welcher
R für jeweils gegebenenfalls substituiertes Aryl, Aralkyl oder
Heteroaryl steht,
X für Wasserstoff, Halogen oder für jeweils gegebenenfalls
durch Halogen oder Alkoxy substituiertes Alkyl, Alkoxy,
Alkylthio, Alkylamino oder Dialkylamino steht,
Y für Wasserstoff, Halogen oder für jeweils gegebenenfalls
durch Halogen substituiertes Alkyl oder Alkoxy steht und
Z für Stickstoff, eine CH-Gruppierung oder für eine C-Halo-
gen-Gruppierung steht,
erhält man in guten Ausbeuten und hoher Reinheit, indem
man Sulfonylamide der Formel (II) mit Imiden der Formel (III),
worin R¹ für Alkyl, Aryl oder Aralkyl steht,
R-SO₂-NH₂



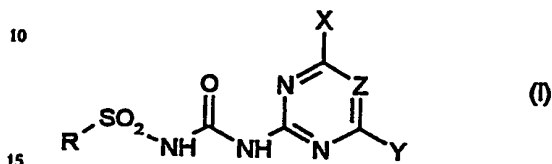
In Gegenwart eines basischen Reaktionshilfsmittels und in
Gegenwart eines Verdünnungsmittels bei Temperaturen
zwischen -20°C und +100°C umgesetzt und anschließend
hydrolytisch aufarbeitet.
Die als Zwischenprodukte verwendeten Imide (III) sind neue
Verbindungen. Ihre Herstellung durch zweifache N-Acylia-
rung von entsprechenden Amino-azinen wird ebenfalls be-
schrieben.

DE 195 01 174 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Herstellung von Sulfonylharnstoffen, welche als herbizid wirksam Verbindungen bekannt sind, sowie neue Zwischenprodukte hierfür.

- Es ist bekannt, daß man Sulfonylharnstoffe erhält, wenn man Sulfonamide mit Urethanen umsetzt (vgl. US 4690707). Ausbeute und Qualität der so erhaltenen Produkte sind jedoch nicht immer ganz zufriedenstellend. Es wurde nun gefunden, daß man Sulfonylharnstoffe der allgemeinen Formel (I)



in welcher

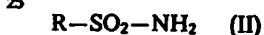
R für jeweils gegebenenfalls substituiertes Aryl, Aralkyl oder Heteroaryl steht,

X für Wasserstoff, Halogen oder für jeweils gegebenenfalls durch Halogen oder Alkoxy substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylamino oder Dialkylamino steht,

- 20 Y für Wasserstoff, Halogen oder für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl oder Alkoxy steht und

Z für Stickstoff- eine CH-Gruppierung oder für eine C-Halogen-Gruppierung steht,

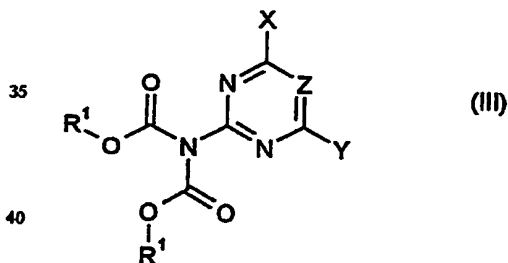
in sehr guten Ausbeuten und in hoher Reinheit erhält, wenn man Sulfonamide der allgemeinen Formel (II)



in welcher

R die oben angegebene Bedeutung hat,

- 30 mit Imiden der allgemeinen Formel (III)



in welcher

- 45 X, Y und Z die oben angegebene Bedeutung haben und

R¹ für Alkyl, Aryl oder Aralkyl steht,

in Gegenwart eines basischen Reaktionshilfsmittels und in Gegenwart eines Verdünnungsmittels bei Temperaturen zwischen -20°C und +100°C umgesetzt und anschließend hydrolytisch aufarbeitet.

- 50 Überraschenderweise können nach dem erfindungsgemäßen Verfahren die Sulfonylharnstoffe der allgemeinen Formel (I) in sehr hohen Ausbeuten und in hervorragender Qualität erhalten werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren betrifft vorzugsweise die Herstellung von Sulfonylharnstoffen der Formel (I), in welcher

- 55 R für jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Naphthyl, Benzyl, Pyridyl, Thienyl oder Pyrazolyl steht, wobei die möglichen Substituenten vorzugsweise ausgewählt sind aus der Reihe Halogen, Carboxy, Cyano, Carbamoyl, Nitro, Amino, Hydroxy, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfinyl, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, Di-(C₁-C₄-alkyl)-amino-sulfonyl, N-(C₁-C₄-Alkoxy)-N-(C₁-C₄-alkyl)-aminosulfonyl, Phenyl, Phenoxy, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl, C₁-C₄-Halogenalkoxycarbonyl, C₁-C₂-Alkoxy-C₁-C₂-alkoxy-carbonyl, Di-(C₁-C₄-alkyl)-aminocarbonyl,

- 60 X für Wasserstoff Halogen oder für jeweils gegebenenfalls durch Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylamino oder Di-(C₁-C₄-alkyl)-amino steht,

Y für Wasserstoff, Halogen oder für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy steht, und

Z für Stickstoff, eine CH-Gruppierung oder eine C-Halogen-Gruppierung steht.

- 65 Das erfindungsgemäße Verfahren betrifft insbesondere die Herstellung von Sulfonylharnstoffen der Formel (I), in welcher

R für jeweils in ortho-Position durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, Trifluormethyl, Fluorethyl, Chlorethyl, Difluorethyl, Dichlorethyl, Fluorpropyl, Chlorpropyl, Difluorpropyl, Dichlorpropyl, Tri-

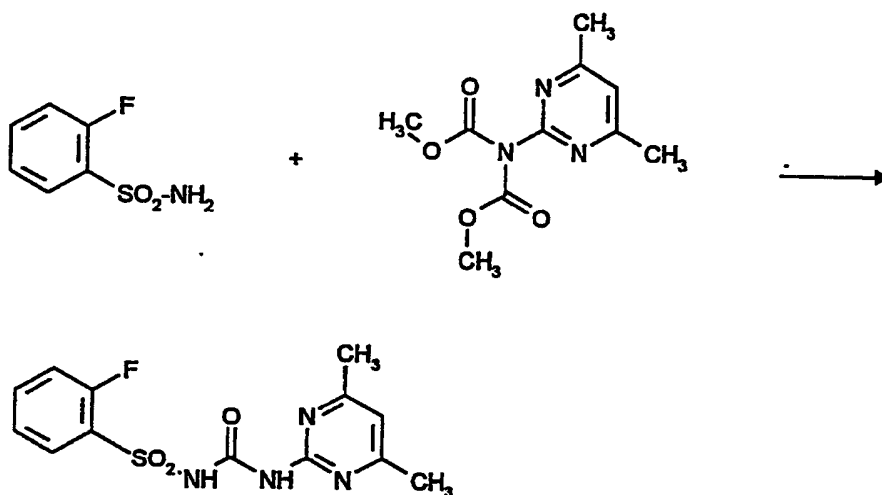
fluorpropyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Difluormethoxy, Trifluormethoxy, Fluorethoxy, Chlorethoxy, Difluorethoxy, Dichlorethoxy, Trifluorethoxy, Trichlorethoxy, Fluorpropoxy, Chlorpropoxy, Difluorpropoxy, Dichlorpropoxy, Trifluorpropoxy, Methoxyethoxy, Ethoxyethoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, n- oder i-Propylsulfinyl, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, n- oder i-Propylsulfonyl) Dimethylaminosulfonyl, Diethylaminosulfonyl, N-Methoxy-N-methyl-aminosulfonyl, Phenyl, Phenoxy, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, n- oder i-Propoxycarbonyl, Fluorethoxycarbonyl, Chlorethoxycarbonyl, Methoxyethoxycarbonyl, Dimethylaminocarbonyl, oder Diethylaminocarbonyl substituiertes Phenyl oder Benzyl, für 3-Dimethylaminocarbonyl-pyridin-2-yl, 3-Methylsulfonyl-pyridin-2-yl oder 3-Ethylsulfonyl-pyridin-2-yl, für 2-Methoxycarbonyl-thiophen-3-yl oder 2-Ethoxycarbonyl-thiophen-3-yl, oder für 1-Methyl-4-methoxycarbonyl-pyrazol-5-yl, 1-Methyl-4-ethoxycarbonyl-pyrazol-5-yl, 1-Methyl-3-chlor-4-methoxycarbonyl-pyrazol-5-yl oder 1-Methyl-3-chlor-4-ethoxycarbonyl-pyrazol-5-yl steht,

X für Wasserstoff- Chlor, Methyl, Ethyl, Trifluormethyl, Trichlormethyl, Methoxymethyl, Methoxy, Ethoxy, Difluormethoxy, Fluorethoxy, Difluorethoxy, Trifluorethoxy, Methoxyethoxy, Methylthio, Ethylthio, Methylamino, Ethylamino oder Dimethylamino steht,

Y für Wasserstoff, Chlor, Methyl, Trifluormethyl, Methoxy, Ethoxy, Difluormethoxy oder Trifluorethoxy steht, und

Z für Stickstoff oder eine CH-Gruppierung steht.

Verwendet man beispielsweise 2-Fluor-benzolsulfonamid und 2-(N,N-Bis-methoxycarbonyl-amino)-4,6-dimethyl-pyrimidin als Ausgangsstoffe, so kann der Reaktionsablauf beim erfindungsgemäßen Verfahren durch das folgende Formelschema skizziert werden:



Die beim erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) als Ausgangsstoffe zu verwendenden Sulfonamide sind durch die Formel (II) allgemein definiert. In der Formel (II) hat R vorzugsweise bzw. insbesondere diejenige Bedeutung, die bereits oben im Zusammenhang mit der Beschreibung der Verbindungen der Formel (I) als bevorzugt bzw. als insbesondere bevorzugt für R angegeben wurde.

Als Beispiele für die Ausgangsstoffe der Formel (II) seien genannt:

2-Fluor-, 2-Chlor-, 2-Brom-, 2,6-Difluor-, 2,6-Dichlor-, 2-Chlor-6-fluor-, 2-Carboxy-, 2-Cyano-, 2-Carbamoyl-, 2-Nitro-, 2-Amino-, 2-Hydroxy-, 2-Methyl-, 2-Ethyl-, 2-Trifluormethyl-, 2-(2-Fluorethyl)-, 2-(2-Chlorethyl)-, 2-(2,2-Difluorethyl)-, 2-(2,2-Dichlorethyl)-, 2-(3-Fluorpropyl)-, 2-(3-Chlorpropyl)-, 2-(3,3-Difluorpropyl)-, 2-(3,3-Dichlorpropyl)-, 2-(3,3,3-Trifluorpropyl)-, 2-Methoxy-, 2-Ethoxy-, 2-Difluormethoxy-, 2-Trifluormethoxy-, 2-(2-Fluorethoxy)-, 2-(2-Chlorethoxy)-, 2-(2,2-Difluorethoxy)-, 2-(2,2-Dichlorethoxy)-, 2-(2,2,2-Trifluorethoxy)-, 2-(2,2,2-Trichlorethoxy)-, 2-(3-Fluorpropoxy)-, 2-(3-Chlorpropoxy)-, 2-(2-Methoxyethoxy)-, 2-(2-Ethoxyethoxy)-, 2-Methylthio-, 2-Ethylthio-, 2-Methylsulfinyl-, 2-Ethylsulfinyl-, 2-Methylsulfonyl-, 2-Ethylsulfonyl-, 2-Dimethylaminosulfonyl-, 2-Diethylaminosulfonyl-, 2-(N-Methoxy-N-methyl-amino-sulfonyl)-, 2-Phenyl-, 2-Phenoxy-, 2-Methoxycarbonyl-, 2-Ethoxycarbonyl-, 2-(2-Fluorethoxycarbonyl)-, 2-(2-Chlorethoxycarbonyl)-, 2-(2-Methoxyethoxycarbonyl)-, 2-Dimethylaminocarbonyl- oder 2-Diethylaminocarbonyl-benzosulfonamid; (2-Fluor-phenyl)-, (2-Chlor-phenyl)-, (2-Difluormethoxy-phenyl)-, (2-Trifluormethoxy-phenyl)-, (2-Methoxycarbonyl-phenyl)- und (2-Ethoxycarbonyl-phenyl)-methansulfonamid; 3-Dimethylaminocarbonyl-, 3-Methylsulfonyl- und 3-Ethylsulfonyl-pyridin-2-sulfonamid; 2-Methoxycarbonyl- und 2-Ethoxycarbonyl-thiophen-3-sulfonamid; 1-Methyl-4-methoxycarbonyl-, 1-Methyl-4-ethoxycarbonyl-, 1-Methyl-3-chlor-4-methoxycarbonyl- und 1-Methyl-3-chlor-4-ethoxycarbonyl-pyrazol-5-sulfonamid.

Die Ausgangsstoffe der Formel (II) sind bekannt und/oder können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden (vgl. US-P 4127405, US-P 4169719, US-P 4371391, EP-A 7687, EP-A 13480, EP-A 21641, EP-A 23141, EP-A 23422, EP-A 30139, EP-A 35893, EP-A 44808, EP-A 44809, EP-A 48143, EP-A 51466, EP-A 64322, EP-A 70041, EP-A 173312).

Die beim erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) weiter

als Ausgangsstoffe zu verwendenden Imide sind durch die Formel (III) allgemein definiert. In der Formel (III) haben X, Y und Z vorzugsweise bzw. insbesondere diejenigen Bedeutungen, die bereits oben im Zusammenhang mit der Beschreibung der Verbindungen der Formel (I) als bevorzugt bzw. als insbesondere bevorzugt für X, Y und Z angegeben wurden; R¹ steht vorzugsweise für C₁–C₄-Alkyl, Phenyl oder Benzyl, insbesondere für Methyl, Ethyl oder Phenyl.

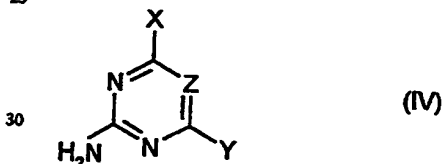
Als Beispiele für die Ausgangsstoffe der Formel (III) seien genannt:

2-(N,N-Bis-methoxycarbonyl-amino)-, 2-(N,N-Bis-ethoxycarbonyl-amino)- und 2-(N,N-Bis-phenoxy-carbonyl-amino)-4,6-dimethyl-pyrimidin, 2-(N,N-Bis-methoxycarbonyl-amino)-, 2-(N,N-Bis-ethoxycarbonyl-amino)- und 2-(N,N-Bis-phenoxy-carbonyl-amino)-4-methoxy-6-methyl-pyrimidin, 2-(N,N-Bis-methoxycarbonyl-amino)-, 2-(N,N-Bis-ethoxycarbonyl-amino)- und 2-(N,N-Bis-phenoxy-carbonyl-amino)-4-chlor-6-methoxy-pyrimidin, 2-(N,N-Bis-methoxycarbonyl-amino)-, 2-(N,N-Bis-ethoxycarbonyl-amino)- und 2-(N,N-Bis-phenoxy-carbonyl-amino)-4,6-bisdifluormethoxy-pyrimidin, 2-(N,N-Bis-methoxycarbonyl-amino)-, 2-(N,N-Bis-ethoxycarbonyl-amino)- und 2-(N,N-Bis-phenoxy-carbonyl-amino)-4,6-dimethyl-s-triazin, 2-(N,N-Bis-methoxycarbonyl-amino)-, 2-(N,N-Bis-ethoxycarbonyl-amino)- und 2-(N,N-Bis-phenoxy-carbonyl-amino)-4-methoxy-6-methyl-s-triazin, 2-(N,N-Bis-methoxycarbonyl-amino)-, 2-(N,N-Bis-ethoxycarbonyl-amino)- und 2-(N,N-Bis-phenoxy-carbonyl-amino)-4,6-dimethoxy-s-triazin, 2-(N,N-Bis-methoxycarbonyl-amino)-, 2-(N,N-Bis-ethoxycarbonyl-amino)- und 2-(N,N-Bis-phenoxy-carbonyl-amino)-4-ethoxy-6-methylamino-s-triazin, 2-(N,N-Bis-methoxycarbonylamino)-, 2-(N,N-Bis-ethoxycarbonylamino)- und 2-(N,N-Bis-phenoxy-carbonylamino)-4-dimethylamino-6-(2,2,2-trifluor-ethoxy)-s-triazin.

Die Imide der Formel (III) sind noch nicht aus der Literatur bekannt; sie sind als neue Stoffe auch Gegenstand der vorliegenden Anmeldung.

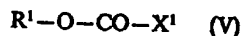
Man erhält die neuen Verbindungen der allgemeinen Formel (III), wenn man Aminoazine der allgemeinen Formel (IV)

25



in welcher

X, Y und Z die oben angegebene Bedeutung haben, mit wenigstens 2 Mol-Äquivalenten eines Acylierungsmittels der allgemeinen Formel (V)



in welcher

R¹ für Alkyl (vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, insbesondere Methyl oder Ethyl), Aryl (vorzugsweise Phenyl oder Naphthyl, insbesondere Phenyl) oder Aralkyl (vorzugsweise Phenylmethyl oder Phenylethyl, insbesondere Phenylmethyl) steht und X¹ für Halogen (vorzugsweise Fluor, Chlor oder Brom, insbesondere Chlor) steht, in Gegenwart eines basischen Reaktionshilfsmittels, wie z. B. Pyridin, bei Temperaturen zwischen 0°C und 100°C umgesetzt (vgl. die Herstellungsbeispiele).

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung der Sulfonylharnstoffe der Formel (I) wird in Gegenwart eines basischen Reaktionshilfsmittels durchgeführt. Als solche kommen alle üblichen anorganischen oder organischen Basen in Frage. Hierzu gehören beispielsweise Alkalimetall- oder Erdalkalimetallhydride, -hydroxide, -amide, -alkoholate, -acetate, -carbonate oder -hydrogencarbonate, wie beispielsweise Lithium-, Natrium-, Kalium- oder Calcium-hydrid, Lithium-, Natrium- oder Kalium-amid, Natrium- oder Kalium-methylat, Natrium- oder Kalium-ethylat, Natrium- oder Kalium-propylat, Aluminiumisopropylat, Natrium- oder Kalium-tertbutylat, Natrium- oder Kalium-hydroxid, Ammoniumhydroxid, Natrium-, Kalium- oder Calcium-acetat, Ammoniumacetat, Natrium-, Kalium- oder Calcium-carbonat, Ammoniumcarbonat, Natrium- oder Kalium-hydrogencarbonat, sowie basische organische Stickstoffverbindungen, wie Trimethylamin, Triethylamin, Tripropylamin, Tributylamin, Ethyl-diisopropylamin, N,N-Dimethyl-cyclohexylamin, Dicyclohexylamin, Ethyl-dicyclohexylamin, N,N-Dimethylanilin, N,N-Dimethylbenzylamin, Pyridin, 2-Methyl-, 3-Methyl- und 4-Methyl-pyridin, 2,4-Dimethyl-, 2,6-Dimethyl-, 3,4-Dimethyl- und 3,5-Dimethyl-pyridin, 5-Ethyl-2-methyl-pyridin, N-Methylpiperidin, 4-(N,N-Dimethylamino)-pyridin, Diazabicyclooctan (DABCO), Diazabicyclononen (DBN) oder Diazabicycloundecen (DBU).

Alkalimetall- und Erdalkalimetall-hydride, wie z. B. Lithium-, Natrium-, Kalium-, Calcium- und Magnesium-hydrid, insbesondere aber Alkalimetall-alkoholate, wie z. B. Natrium- oder Kalium-methylat, -ethylat, -n- oder -i-propylat, -n-, -i-, -s- oder -t-butylat werden beim erfindungsgemäßen Verfahren als basische Reaktionshilfsmittel besonders bevorzugt.

Als Verdünnungsmittel zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens kommen die üblichen inerten organischen Lösungsmittel in Betracht. Hierzu gehören insbesondere aliphatische, alicyclische oder aromatische, gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Pentan, Hexan, Heptan, Petrolether, Ligroin, Benzin, Benzol, Toluol, Xylol, Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Dichlormethan.

than, Chloroform, Tetrachlormethan; Ether, wie Diethylether, Diisopropylether, t-Butyl-methylether, t-Pentyl-methylether, Dioxan, Tetrahydrofuran, Ethylenglykol-dimethyl- oder -diethylether, Diethylenglykol-dimethylether oder -diethylether; Ketone, wie Aceton, Butanon oder Methyl-isobutyl-keton; Nitrile, wie Acetonitril, Propionitril, Butyronitril oder Benzonnitril; Amide, wie N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, N-Methylformanilid, N-Methyl-pyrrolidon oder Hexamethylphosphorsäuretriamid; Ester wie Essigsäure-methylester, Ethylester, -n- oder -i-propylester, -n- oder -s-butylester, Sulfoxide, wie Dimethylsulfoxid; Alkohole, wie Methanol, Ethanol, n- oder i-Propanol, n-, i-, s- oder t-Butanol, Ethylenglykol-monomethylether oder -monoethylether, Diethylenglykolmonomethylether, Diethylenglykolmonoethylether; deren Gemische mit Wasser oder reines Wasser.

Ketone, wie Aceton, Butanon oder Methyl-isobutyl-keton, sowie Nitrile, wie Acetonitril, Propionitril oder Butyronitril, werden als Verdünnungsmittel beim erfindungsgemäßen Verfahren besonders bevorzugt.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen -20°C und $+100^{\circ}\text{C}$, vorzugsweise bei Temperaturen zwischen -10°C und $+80^{\circ}\text{C}$, insbesondere bei Temperaturen zwischen 0°C und $+60^{\circ}\text{C}$.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird im allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt. Es ist jedoch auch möglich, unter erhöhtem oder vermindertem Druck – im allgemeinen zwischen 0,1 bar und 10 bar – zu arbeiten.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung der Verbindungen der Formel (I) setzt man pro Mol Sulfonamid der Formel (II) im allgemeinen 0,9 bis 1,5 Mol, vorzugsweise 1,0 bis 1,2 Mol Imid der Formel (III) und 1,5 bis 3,0 Mol, vorzugsweise 1,8 bis 2,5 Mol basisches Reaktionshilfsmittel ein.

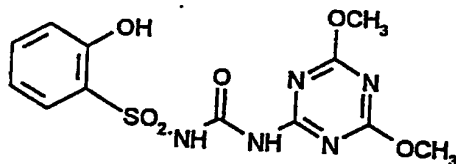
In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das Sulfonamid der Formel (II) zusammen mit einem basischen Reaktionshilfsmittel in einem geeigneten Verdünnungsmittel vorgelegt, ein Imid der Formel (III) wird unter Rühren eidosiert und die Reaktionsmischung wird bis zum Ende der Umsetzung bei der erforderlichen Temperatur gerührt.

Die Sulfonylharnstoffe der Formel (I) werden durch anschließende hydrolytische Aufarbeitung erhalten. Beispielsweise wird unter vermindertem Druck eingeeengt, der Rückstand in Wasser aufgenommen, filtriert und das Filtrat – beispielsweise mit Salzsäure – angesäuert. Das Produkt der Formel (I) fällt hierbei im allgemeinen kristallin an und kann durch Absaugen isoliert werden.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren herzustellenden Sulfonylharnstoffe können als Herbizide zur Bekämpfung unerwünschten Pflanzenwuchses verwendet werden.

Herstellungsbeispiele

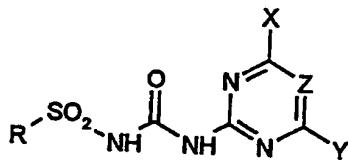
Beispiel 1



Zu einer Mischung aus 6,4 g (35 mmol) 2-Hydroxy-benzolsulfonamid, 9,0 g (75 mmol) Kalium-t-butylat und 100 ml Acetonitril werden unter Rühren 15 g (36 mmol) 2-(N,N-Bis-phenoxy-carbonyl-amino)-4,6-dimethoxy-s-triazin gegeben und die Reaktionsmischung wird dann 15 Stunden bei 20°C bis 25°C gerührt. Anschließend wird im Wasserstrahlvakuum eingeeengt, der Rückstand in ca. 250 ml Wasser aufgenommen und filtriert. Das Filtrat wird mit konz. Salzsäure angesäuert und das hierbei kristallin angefallene Produkt durch Absaugen isoliert.

Man erhält 11,2 g (90% der Theorie) N-(4,6-Dimethoxy-s-triazin-2-yl)-N'-(2-hydroxy-phenylsulfonyl)-harnstoff vom Schmelzpunkt 165°C .

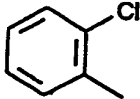
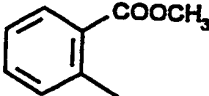
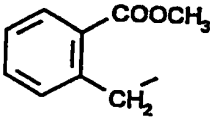
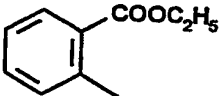
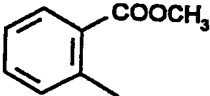
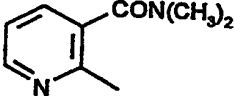
Beispiele für weitere nach dem erfindungsgemäßen Verfahren herzustellende Verbindungen der allgemeinen Formel (I) sind in der nachstehenden Tabelle 1 aufgeführt.

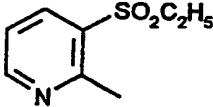
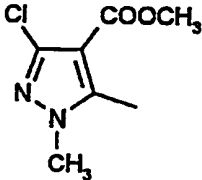
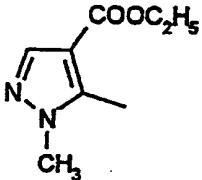
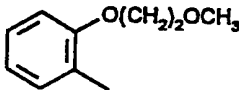
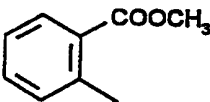
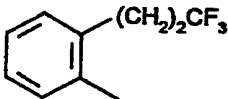


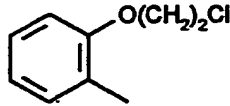
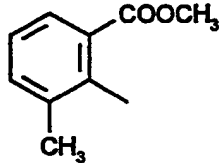
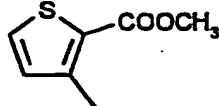
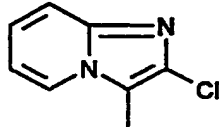
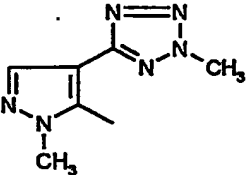
(I)

Tabelle I

Beispiele für die erfindungsgemäß herzustellenden Verbindungen der Formel (I)

Bsp.-Nr.	R	X	Y	Z
2		CH ₃	OCH ₃	N
3		CH ₃	OCH ₃	N
4		OCH ₃	OCH ₃	CH
5		Cl	OCH ₃	CH
6		OCHF ₂	OCHF ₂	CH
7		OCH ₃	OCH ₃	CH

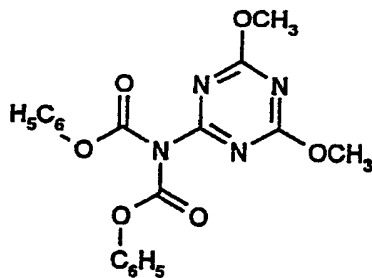
Bsp.-Nr.	R	X	Y	Z	
8		OCH ₃	OCH ₃	CH	5
9		OCH ₃	OCH ₃	CH	10 15
10		OCH ₃	OCH ₃	CH	20 25
11		OCH ₃	OCH ₃	N	30
12		NHCH ₃	OC ₂ H ₅	N	35
13		CH ₃	OCH ₃	N	40 45 50 55 60 65

Bsp.-Nr.	R	X	Y	Z
14		CH ₃	OCH ₃	N
15		N(CH ₃) ₂	OCH ₂ CF ₃	N
16		CH ₃	OCH ₃	N
17		OCH ₃	OCH ₃	CH
18		OCH ₃	OCH ₃	CH

Bsp.-Nr.	R	X	Y	Z	
19		OCH ₃	OCH ₃	CH	5
20		CH ₃	CH ₃	CH	10
21		OCH ₃	OCH ₃	CH	15
22		CH ₃	CH ₃	CH	20
					25
					30

Ausgangsverbindungen der Formel (III)

Beispiel (III-1)



70 g (0,44 Mol) Chlorameisensäure-phenylester werden tropfenweise unter Rühren zu einer Mischung aus 31 g (0,20 Mol) 2-Amino-4,6-dimethoxy-s-triazin und 100 ml Pyridin gegeben. Die Reaktionsmischung wird ca. 15 Stunden bei 20°C bis 25°C gerührt und anschließend im Wasserstrahlvakuum eingedunstet. Der Rückstand wird in Wasser aufgenommen und dann mit konz. Salzsäure angesäuert. Das hierbei kristallin angefallene Produkt wird durch Absaugen isoliert.

Man erhält 74,2 g (91% der Theorie) 2-(N,N-Bis-phenoxycarbonyl-amino)-4,6-dimethoxy-s-triazin vom Schmelzpunkt 125°C.

Analog Beispiel (III-1) können beispielsweise auch die in der nachstehenden Tabelle 2 aufgeführten Verbindungen der allgemeinen Formel (III) hergestellt werden.

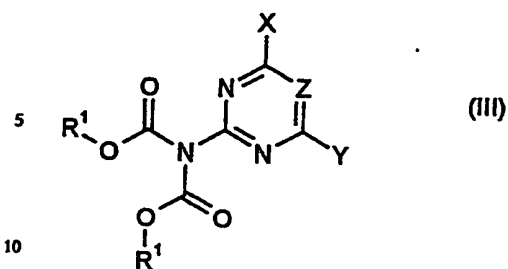


Tabelle 2

Beispiele für die Verbindungen der Formel (III)

15

20

25

30

35

40

45

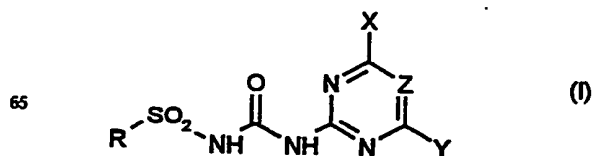
50

55

Bsp.-Nr.	R ¹	X	Y	Z	Schmelzpunkt (°C)
III-2	C ₆ H ₅	N(CH ₃) ₂	CH ₃	CH	154
III-3	C ₆ H ₅	CH ₃	OCH ₃	N	73
III-4	C ₆ H ₅	OCH ₃	OCH ₃	CH	143
III-5	C ₆ H ₅	Cl	OCH ₃	CH	
III-6	C ₆ H ₅	N(CH ₃) ₂	OCH ₂ CF ₃	N	
III-7	C ₆ H ₅	NHCH ₃	OC ₂ H ₅	N	
III-8	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	CH	
III-9	C ₆ H ₅	OCHF ₂	OCHF ₂	CH	
III-10	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	N	

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Sulfonylharnstoffen der allgemeinen Formel (I),



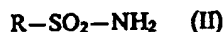
in welcher

R für jeweils gegebenenfalls substituiertes Aryl, Aralkyl oder Heteroaryl steht,

X für Wasserstoff, Halogen oder für jeweils gegebenenfalls durch Halogen oder Alkoxy substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylamin oder Dialkylamino steht,

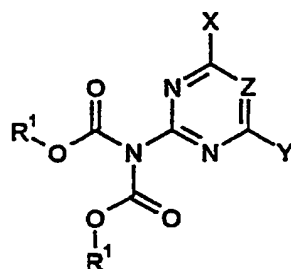
Y für Wasserstoff, Halogen oder für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl oder Alkoxy steht und

Z für Stickstoff, eine CH-Gruppierung oder für eine C-Halogen-Gruppierung steht, dadurch gekennzeichnet, daß man Sulfonamide der allgemeinen Formel (II)



in welcher

R die oben angegebene Bedeutung hat, mit Imiden der allgemeinen Formel (III)



in welcher

X, Y und Z die oben angegebene Bedeutung haben und

R¹ für Alkyl, Aryl oder Aralkyl steht,

in Gegenwart eines basischen Reaktionshilfsmittels und in Gegenwart eines Verdünnungsmittels bei Temperaturen zwischen -20°C und +100°C umgesetzt und anschließend hydrolytisch aufarbeitet.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in den Formeln (I) und (II)

R für jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Naphthyl, Benzyl, Pyridyl, Thienyl oder Pyrazolyl steht, wobei die möglichen Substituenten vorzugsweise ausgewählt sind aus der Reihe Halogen, Carboxy, Cyano, Carbamoyl, Nitro, Amino, Hydroxy, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfinyl, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, Di-(C₁-C₄-alkyl)-aminosulfonyl, N-(C₁-C₄-Alkoxy)-N-(C₁-C₄-alkyl)-aminosulfonyl, Phenyl, Phenoxy, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy-carbonyl, C₁-C₂-Alkoxy-C₁-C₂-alkoxy-carbonyl, Di-(C₁-C₄-alkyl)-aminocarbonyl, daß in den Formeln (I) und (III)

X für Wasserstoff, Halogen oder für jeweils gegebenenfalls durch Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylamino oder Di-(C₁-C₄-alkyl)-amino steht,

Y für Wasserstoff, Halogen oder für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy steht, und

Z für Stickstoff, eine CH-Gruppierung oder eine C-Halogen-Gruppierung steht, und daß in Formel (III)

R¹ für C₁-C₄-Alkyl, Phenyl oder Benzyl steht.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man bei Temperaturen zwischen -10°C und +80°C, insbesondere zwischen 0°C und +60°C arbeitet.

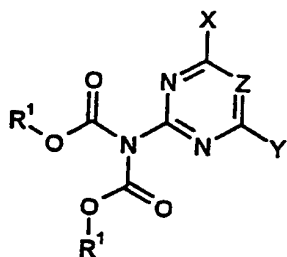
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als basische Reaktionshilfsmittel Alkalimetall- oder Erdalkalimetall-hydride oder Alkalimetall-alkoholate einsetzt.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Verdünnungsmittel inerte organische Lösungsmittel, insbesondere Ketone oder Nitrile verwendet.

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man das Sulfonamid der Formel (II) zusammen mit einem basischen Reaktionshilfsmittel in einem geeigneten Verdünnungsmittel vorlegt, ein Imid der Formel (III) unter Rühren eindosiert, die Reaktionsmischung bis zum Ende der Umsetzung bei der erforderlichen Temperatur rührt und anschließend hydrolytisch aufarbeitet.

7. Imide der Formel (III),

5



(III)

10

in welcher
X für Wasserstoff, Halogen oder für jeweils gegebenenfalls durch Halogen oder Alkoxy substituiertes Alkyl,
15 Alkoxy, Alkylthio, Alkylamino oder Dialkylamino steht,
Y für Wasserstoff- Halogen oder für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl oder Alkoxy
steht,
Z für Stickstoff, eine CH-Gruppierung oder für eine C-Halogen-Gruppierung steht und
R¹ für Alkyl, Aryl oder Aralkyl steht.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65